

# Spis treści

<b>Wykaz oznaczeń</b>	<b>2</b>
0.1 DFT – teoria funkcjonału gęstości . . . . .	2
0.2 Przybliżenie LDA . . . . .	5
<b>1 Metoda KKR</b>	<b>7</b>
1.1 Funkcja Greena . . . . .	7
1.2 Funkcje Greena w teorii rozpraszania . . . . .	11
1.3 KKR i teoria wielokrotnego rozpraszania . . . . .	12

## Wykaz najczęściej używanych skrótów i oznaczeń

$\epsilon$	– Energia elektronu
$\mathcal{H}$	– Hamiltonian
$r$	– Wektor wodzący elektronu
$R$	– Położenie węzła sieci
$k, q$	– Wektory falowe
$K$	– Wektor sieciowy w przestrzeni odwrotnej
$\sigma$	– Spin elektronu
GF, G	– Funkcja Greena
$\mathcal{G}$	– Operator Greena
$\omega$	– Częstość własna fononu
$\Omega$	– Objętość kryształu
$E_F$	– Energia Fermiego
$T_C$	– Temperatura krytyczna nadprzewodnictwa
$\omega_D$	– Częstość Debye’a
$\mu^*$	– Pseudopotencjał kulombowski
$\lambda_{ep}$	– Stała sprzężenia elektron–fonon
$\lambda$	– Rodzaj modu drgań
vHs	– Osobliwość van Hove’a
FS	– Powierzchnia Fermiego
BZ	– Strefa Brillouina
IRBZ	– Nieredukowalna część BZ
SC	– Nadprzewodnik, nadprzewodnictwo
HTS	– Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe
FM	– Ferromagnetyzm
PM	– Paramagnetyzm
DOS, $n(\epsilon)$	– Elektonowa gęstość stanów
PDOS	– Parcjalna elektonowa gęstość stanów
TDOS	– Całkowita gęstość stanów
PHDOS, $F(\omega)$	– Fotonowa gęstość stanów
PP	– Pseudopotencjał
PW	– Fale płaskie
IFC	– Międzyatomowe stałe siłowe

### 0.1 DFT – teoria funkcjonału gęstości

Teoretyczny opis własności ciała stałego, jako kwantowego układu wielu cząstek (elektronów), wymaga rozwiązania równania Schrödingera z Hamiltonianem o ogólnej postaci <sup>1</sup> :

$$\mathcal{H} = T + U + \mathcal{V} \quad (1)$$

W powyższym równaniu  $T$  jest operatorem energii kinetycznej,  $U$  opisuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami, a  $\mathcal{V}$  jest operatorem oddziaływania z polem zewnętrznym. Zważywszy na fakt, że masa elektronu jest znacznie mniejsza od masy jądra atomowego, problem można uprościć, posługując się przybliżeniem Borna–Oppenheimera (BO). Zakładamy, że węzły sieci krystalicznej są nieruchome (tzw. *zamrożona sieć*), co pozwala na rozdzielenie własności elektronowych i

<sup>1</sup>W równaniach zamieszczonych w pracy stosowany jest atomowy układ jednostek :  $e^2 = 2$ ,  $2m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ , jednostką energii jest  $1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$ , a długości – promień Bohra  $a_B = 0.529 \text{ \AA}$

dynamicznych ciała stałego. Operatory w równaniu 1 mają wówczas następującą postać:

$$T = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2)$$

$$U = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

$$\mathcal{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i,I} \frac{2Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (4)$$

$N$  to liczba elektronów w układzie,  $\mathbf{r}_i$  – wektor wodzący elektronu.  $U$  jest kulombowskim oddziaływaniem elektron–elektron, a „polem zewnętrznym” jest oddziaływanie elektronów z jądrami o liczbie atomowej  $Z_I$ , które umieszczone są w węzłach sieci  $\mathbf{R}_I$ . Do Hamiltonianu dochodzi jeszcze wkład od oddziaływania pomiędzy jądrami (stały w przybliżeniu BO):

$$E_N(\mathbf{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (5)$$

Dokładne rozwiązanie równania Schrödingera

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (6)$$

jest nie tylko niemożliwe, ale wydaje się również niepotrzebne. Wielocząstkowa funkcja falowa  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  zależałaby bowiem od  $N \sim 10^{23} - 10^{25}$  zmiennych i trudno sobie wyobrazić obliczanie przy jej pomocy wielkości mierzalnych w czasie realnym. Bardzo efektywne podejście do tego zagadnienia zaproponowali Hohenberg i Kohn (1964) oraz Kohn i Sham (1965), formułując teorię funkcjonału gęstości DFT, która zostanie poniżej krótko omówiona (obszerne opracowanie tego zagadnienia można znaleźć m.in. w [1], [2]).

**Twierdzenia Hohenberga–Kohna** Fundamentalną wielkością używaną w DFT jest gęstość cząstek  $n(\mathbf{r})$ , którą obliczamy jako wartość oczekiwaną operatora gęstości  $\hat{n}(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (7)$$

gdzie  $|\Psi\rangle$  jest wielocząstkowym stanem własnym, a  $\hat{n}(\mathbf{r})$  wyraża się jako:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (8)$$

Podstawą DFT są *twierdzenia Hohenberga–Kohna* (HK) [1]:

1. Energia stanu podstawowego układu elektronów jest funkcjonałem ich gęstości przestrzennej  $n(\mathbf{r})$ :

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (9)$$

gdzie  $F[n(\mathbf{r})]$  jest sumą funkcjonału energii kinetycznej  $T[n]$  i energii oddziaływania między elektronami  $U[n]$ ,  $\int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \equiv V[n]$  jest funkcjonałem potencjału zewnętrznego<sup>2</sup>.

2. Funkcjonał  $E[n]$  przyjmuje minimum dla gęstości  $n(\mathbf{r})$  równej gęstości cząstek w stanie podstawowym  $n_0(\mathbf{r})$ .

<sup>2</sup>Operatory  $T$  i  $U$  są operatorami *uniwersalnymi* i mają jednakową postać dla każdego systemu elektronowego, dlatego  $F[n(\mathbf{r})]$  nie zależy od potencjału zewnętrznego  $v(\mathbf{r})$ , natomiast  $v(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}_i)$  w równ. 4.

Twierdzenia te obowiązują również dla zdegenerowanego stanu podstawowego [1]. Wynika z nich, że **wszystkie** własności fizyczne układu (włączając w to potencjał pola zewnętrznego  $v(\mathbf{r})$ ) są **jednoznacznie**<sup>3</sup> określone przez  $n_0(\mathbf{r})$ . Drugie twierdzenie HK pozwala na szukanie rozwiązania problemu 6 poprzez minimalizację funkcjonału  $E[n]$  względem  $n(\mathbf{r})$ , która zależy już tylko od trzech zmiennych (jeśli pominiemy współrzędną spinową). Przy takim podejściu problemem pozostaje jednak nieznaną postać funkcjonałów  $T[n(\mathbf{r})]$  i  $U[n(\mathbf{r})]$  dla oddziałującego układu elektronów. Efektywny sposób rozwiązania tego zagadnienia zaproponowali Kohn i Sham (KS) wyprowadzając równania, które podamy poniżej.

**Równania Kohna–Shama** Pomysł Kohna i Shama polegał na zastąpieniu skomplikowanego równania wielocząstkowego, sumą jednocząstkowych równań własnych, dla elektronu poruszającego się w pewnym efektywnym potencjale  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Nieznany funkcjonał  $F[n(\mathbf{r})]$  z równania 9 możemy przedstawić w postaci:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (10)$$

Pierwszy wyraz jest funkcjonałem energii kinetycznej dla gazu elektronów swobodnych, a drugi klasyczną energią oddziaływania elektrostatycznego  $U_H$  (energia Hartree’ego) rozkładu ładunku  $n(\mathbf{r})$ . Ostatni wyraz  $-E_{xc}$  – to tzw. *energia wymiennie–korelacyjna* i jest zdefiniowana *de facto* poprzez równanie 10. Zawiera ona te wkłady do energii całkowitej układu, których nie jesteśmy w stanie wyliczyć wprost. Są to efekty korelacji pomiędzy oddziałującymi elektronami oraz efekty wymiany, będące konsekwencją zakazu Pauliego.

Szukając minimum wyrażenia 9 względem  $n(\mathbf{r})$  przy użyciu 10 otrzymujemy równanie:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (11)$$

które po wykonaniu różniczkowania funkcjonalnego przyjmie następującą postać:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Przedostatni wyraz w powyższym wzorze to *potencjał wymiennie–korelacyjny*, który definiujemy jako:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (13)$$

Zauważmy teraz, że równanie 12 jest formalnie równoważne problemowi wariacyjnemu dla nieoddziałujących elektronów, znajdujących się w potencjale efektywnym:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (14)$$

będącym sumą trzech ostatnich wyrazów w równaniu 12. Jeżeli więc udałoby się wyznaczyć efektywny potencjał  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , to, ze względu na równoważność zasady wariacyjnej i równania Schrödingera, możemy skomplikowany problem 11 sprowadzić do rozwiązania jednocząstkowego równania:

$$[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Funkcje  $\psi_i(\mathbf{r})$  to tzw. *pomocnicze orbitale KS*, ich znajomość pozwala nam obliczyć poszukiwaną przestrzenną gęstość elektronów :

$$n_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (16)$$

<sup>3</sup>Pomijając trywialną zależność od stałej addytywnej.

W powyższym równaniu założyliśmy obecność degeneracji spinowej i każdy orbital KS jest obsadzony przez 2 elektrony. Podobnie wyznaczyć można wartość funkcjonału energii kinetycznej:

$$T_s[n_0(\mathbf{r})] = -2 \sum_{i=1}^{N/2} \int \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (17)$$

Równania 14 - 16 stanowią samouzgodniony układ równań KS, który rozwiązujemy metodami iteracyjnymi<sup>4</sup>. Mając uzbieżnioną wartość  $n_0(\mathbf{r})$  na bazie równania 9 możemy obliczyć całkowitą energię układu:

$$E[n_0(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \int \frac{n_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n_0(\mathbf{r})] - \int n_0(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

Widać zatem, że energia całkowita nie jest po prostu sumą energii orbitali KS, które *nota bene* same nie mają ścisłej interpretacji fizycznej. Ścisłe określona jest tylko gęstość cząstek  $n_0(\mathbf{r})$ , oraz wartość energii najwyżej obsadzonego orbitalu  $\epsilon_{max} = \mu$ , równa potencjałowi chemicznemu. Okazuje się jednak, że w większości przypadków otrzymujemy rezultaty zgodne z doświadczeniem, identyfikując  $\epsilon_i$  z energiami własnymi elektronów w kryształ. Niemniej jednak ten nietrywialny fakt jest wciąż przedmiotem dyskusji ([3], [4]).

Należy zauważyć, że przedstawione rozumowanie jest na razie całkowicie ścisłe (w odniesieniu do  $n(\mathbf{r})$ ). Nie znamy jednak jawnej postaci potencjału  $v_{xc}(\mathbf{r})$ , w którym zawarte zostały złożone efekty wielociałowe. Jaki jest więc zysk z wydzielenia  $v_{xc}(\mathbf{r})$ ? Spodziewamy się mianowicie, że część wymiennie-korelacyjna energii będzie mniejsza od części kinetycznej i kulombowskiej, i będziemy ją mogli w jakiś sposób przybliżyć, nie popełniając dużego błędu [3]. W tym celu posługujemy się *przybliżeniem lokalnej gęstości* (LDA – *local density approximation*). Kilkudziesięcioletnia praktyka obliczeń struktury elektronowej, z użyciem tego stosunkowo prostego przybliżenia, potwierdziła jego poprawność w znaczącej ilości przypadków.

## 0.2 Przybliżenie LDA

Punktem wyjścia w przybliżeniu LDA jest obliczenie energii wymiennie-korelacyjnej dla jednorodnego ( $n(\mathbf{r}) = const$ ), oddziałującego gazu elektronowego. Część wymienną oblicza się zwykle przy użyciu przybliżenia Hartree-Focka i wynosi ona:

$$\epsilon_x[n] = -\alpha n^{1/3} \quad (19)$$

gdzie  $\alpha$  jest stałą rzędu jedności. Energia wymiany  $\epsilon_x[n]$  jest przeliczona na pojedynczą cząstkę i na jednostkę objętości. Funkcjonał energii korelacji  $\epsilon_c[n]$  ma bardziej złożoną postać (dokładne wzory zamieszczono w dodatku ??) i oblicza się go np. przy użyciu rachunku zaburzeń lub kwantowych symulacji Monte-Carlo.

Znając postać energii wymiennie-korelacyjnej dla przypadku jednorodnego, możemy podzielić przestrzeń, w której ładunek ma rozkład  $n(\mathbf{r})$ , na małe regiony z  $n(\mathbf{r}) \simeq const$ . Szukaną energię obliczymy sumując wkłady do całkowitego funkcjonału, pochodzące od tych regionów:

$$E_{xc}[n] = \int \{\epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})]\} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (20)$$

Ze względu na powyższe założenie jasne jest, że przybliżenie LDA będzie najdokładniejsze w układach, w których  $n(\mathbf{r})$  jest funkcją wolnozmienną. Pomimo swej koncepcyjnej prostoty

<sup>4</sup>Zakładamy początkową postać funkcji  $n(\mathbf{r})$ , wyznaczamy odpowiadający jej potencjał  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , który, poprzez równania KS, prowadzi do nowej funkcji  $n(\mathbf{r})$ . Procedurę powtarzamy do osiągnięcia żądanej zbieżności.

LDA okazało się bardzo skuteczne w opisie realnych układów [4]. Natomiast głównymi wadami tego przybliżenia są m.in.: przeszacowanie energii kohezji, niepoprawny opis układów z silnie skorelowanymi elektronami (tzw. *strongly correlated systems*) oraz systematyczne zaniżanie wartości przerwy energetycznej w półprzewodnikach. Aby zaradzić tym problemom, wprowadzano wiele poprawek do LDA. Najczęściej używanym obecnie [3] jest przybliżenie GGA (*generalized-gradient approximation*), które uwzględnia zmienność przestrzenną  $n(\mathbf{r})$  na etapie konstrukcji funkcjonału wymiennie–korelacyjnego. Ogólnie ma więc on postać:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (21)$$

GGA poprawiło opis układów średnio–skorelowanych, natomiast ciągle jest niewystarczające do obliczenia przerwy energetycznej, która może być mniejsza od doświadczalnej nawet o 50%. Poza tym nadal problematyczne pozostaje identyfikowanie energii nieobsadzonych orbitali KS z prawdziwymi energiami wzbudzeń. Wydaje się jednak, że te braki LDA przynajmniej przy opisie własności stanu podstawowego półprzewodników, znakomicie poprawia przybliżenie GW [5] i niedoszacowanie przerwy energetycznej jest raczej wadą przybliżenia LDA niż DFT. Podobnie jak z obliczeń GW, prawie eksperymentalną wartość przerwy energetycznej można otrzymać stosując bardziej złożone tzw. funkcjonały *hybrydowe B3LYP* [6].

Rozdział ?? można podsumować następująco. Startując od wielocząstkowego Hamiltonianu dla elektronów w kryształach i stosując teorię funkcjonałów gęstości, wyprowadzone zostało samouzgodnione jednocząstkowe równanie Schrödingera z efektywnym potencjałem  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Potencjał ten zawiera wyraz wymiennie–korelacyjny, który opisuje efekty wielociałowe i który w przypadku układów badanych w pracy, jest wyznaczany w przybliżeniu lokalnej gęstości LDA. Rozwiązanie równań Kohna–Shama pozwala nam obliczyć, między innymi, całkowitą energię stanu podstawowego układu oraz widmo energetyczne elektronów (czyli strukturę pasmową ciała stałego). Pozostaje zatem problem zastosowania odpowiednich metod obliczeniowych, w celu rozwiązania tych równań. Dwie, spośród kilku dobrze ugruntowanych metod teoretycznego wyznaczania struktury elektronowej, zostaną przedstawione w kolejnych rozdziałach.

# Rozdział 1

## Metoda KKR

Rozdział ten omawia podstawowe aspekty metody *Korringi–Kohna–Rostokera*, będącej jedną z technik typu *ab initio* (z *zasad pierwszych*) używaną do wyznaczania struktury elektronowej ciała stałego. Metoda ta jest oparta na *teorii wielokrotnego rozpraszania* (MST - *multiple scattering theory*) i stosuje się w niej formalizm funkcji Greena. Metoda KKR stanowi teoretyczne zaplecze programu *RKKR* [?], który używany był do określania struktury elektronowej i własności stanu podstawowego związków, będących przedmiotem zainteresowania w niniejszej pracy.

### 1.1 Funkcja Greena

Spośród różnych sposobów rozwiązywania równań różniczkowych metoda *funkcji Greena* (GF) jest chyba najbardziej *fizyczną* metodą, gdyż znając postać GF dla danego układu możemy wprost obliczyć wiele jego właściwości fizycznych [8].

Operator Greena  $\mathcal{G}$ , z którego wyznaczymy GF w odpowiadającej nam reprezentacji (np. położeniowej), definiujemy jako operator odwrotny do operatora różniczkowego  $\mathcal{L}$  w równaniu jednorodnym:

$$\mathcal{L}|\phi\rangle = 0. \quad (1.1)$$

W interesującym nas przypadku równania Schrödingera będzie on miał postać:

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{L}^{-1}(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} \quad (1.2)$$

gdzie  $z$  oznacza energię na płaszczyźnie zespolonej. Spełnione jest więc równanie operatorowe:

$$(z - \mathcal{H})\mathcal{G}(z) = \mathbf{1}. \quad (1.3)$$

Funkcja Greena w reprezentacji położeniowej będzie zdefiniowana poprzez:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle \quad (1.4)$$

Nakładamy na nią takie same warunki brzegowe, jak na rozwiązania odpowiadającego jej jednorodnego równania różniczkowego. GF stanowi więc bardziej kompletny opis problemu, niż równanie różniczkowe, ponieważ automatycznie uwzględnia warunki brzegowe. Skoncentrujmy się teraz nad funkcją Greena dla równania Schrödingera .

Hamiltonian jest operatorem hermitowskim, posiada zatem ortonormalny i zupełny zbiór stanów własnych  $|\phi_k\rangle$ , którym odpowiadają rzeczywiste wartości własne  $\epsilon_k$ :

$$\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \mathbf{1} \quad (1.5)$$

$$\mathcal{H}|\phi_k\rangle = \epsilon_k |\phi_k\rangle. \quad (1.6)$$

Operator  $\mathcal{G}(z)$  możemy zatem wyrazić w bazie stanów  $|\phi_k\rangle$ , otrzymując :

$$\mathcal{G}(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = \sum_k \frac{|\phi_k\rangle \langle \phi_k|}{z - \epsilon_k}. \quad (1.7)$$

Z wzoru 1.7 wynika, że operator  $\mathcal{G}(z)$  nie jest jednoznacznie określony w punktach  $z = \epsilon_k$ , w których ma bieguny pierwszego rzędu. Funkcja Greena

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \sum_k \frac{\phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}')}{z - \epsilon_k}, \quad (1.8)$$

gdzie  $\phi_k(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_k \rangle$ , będzie więc analityczna na całej płaszczyźnie zespolonej, z wyjątkiem punktów  $\epsilon_k$ , leżących na osi  $\mathbb{R}^1$ . Związek ten daje nam bardzo użyteczną możliwość wyliczania wartości własnych  $\mathcal{H}$  poprzez znajdowanie biegunów GF.

Z powodu nieokreśloności operatora Greena  $\mathcal{G}(\epsilon)$  dla argumentów rzeczywistych  $\epsilon \in \mathbb{R}$  (czyli również dla energii), wprowadza się *graniczne* operatory:

$$G^\pm(\epsilon) \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \mathcal{G}(\epsilon \pm i\eta). \quad (1.9)$$

Identycznie definiujemy graniczne reprezentacje funkcyjne  $G^+$  i  $G^-$ :

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \sum_k \frac{\phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}')}{\epsilon - \epsilon_k \pm i\eta}. \quad (1.10)$$

Obliczając sprzężenie zespolone powyższego wzoru otrzymamy istotną własność:

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = [G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon)]^* \quad (1.11)$$

Za jej pomocą łatwo otrzymać można relację, wyrażającą związek części urojonej GF z nieciągłością  $G$ , powstającą przy przejściu przez oś rzeczywistą na płaszczyźnie zespolonej:<sup>2</sup>

$$G^+ - G^- = 2i \operatorname{Im}(G^+). \quad (1.12)$$

## Związek funkcji Greena i gęstości stanów

Podstawową korzyścią z wprowadzenia funkcji Greena jest możliwość bezpośredniego uzyskania z niej gęstości stanów  $n(\epsilon)$ , która, jak wiemy, jest równa:

$$n(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (1.13)$$

Dla stanów elektronowych  $n(\epsilon)d\epsilon$  jest ilością stanów na spin, w przedziale energii  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ . Używając następującego znanego związku symbolicznego, słusznego podczas całkowania:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) \quad (1.14)$$

w którym  $P$  oznacza wartość główną całki, funkcje  $G^+$  i  $G^-$  możemy wyrazić jako:

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \left( P \frac{1}{\epsilon - \epsilon_k} \mp i\pi \delta(\epsilon - \epsilon_k) \right). \quad (1.15)$$

<sup>1</sup>Dla ciągłego widma energii obszar nieanalityczności GF będzie linią cięcia wzdłuż osi  $\mathbb{R}$ .

<sup>2</sup>W niektórych miejscach dla przejrzystości zapisu pomijany będzie długi argument funkcji Greena.



Odejmując teraz stronami  $G^+$  i  $G^-$  i korzystając z równania 1.12 dostaniemy:

$$2i \operatorname{Im}(G^+) = -2i\pi \sum_k \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (1.16)$$

Obliczając następnie całkę po diagonalnych elementach  $\operatorname{Im}G^+$  (śląd) otrzymamy:

$$\int \operatorname{Im}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) d\mathbf{r} = -\pi \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (1.17)$$

Porównując otrzymany rezultat z definicją 1.13 znajdujemy szukany związek funkcji Greena i gęstości stanów elektronowych (DOS - *density of states*) w kryształach:

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \int \operatorname{Im}G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \epsilon) d\mathbf{r}. \quad (1.18)$$

Znając więc GF potrafimy bezpośrednio wyliczyć jedną z najbardziej fundamentalnych wielkości, charakteryzujących elektronowe własności ciała stałego – energetyczną funkcję gęstości stanów. Przy jej pomocy możemy np. rozstrzygnąć, czy badany związek jest metalem czy półprzewodnikiem, ferromagnetykiem<sup>3</sup> czy paramagnetykiem Pauliego. W tym celu konieczne jest dokładne znalezienie poziomu Fermiego  $E_F$ , gdzie wykorzystuje się warunek normalizacji:

$$N = 2 \int_{-\infty}^{E_F} n(\epsilon) d\epsilon. \quad (1.19)$$

Całkowita liczba stanów obsadzonych musi być równa ilości elektronów w kryształach  $N$  (czynnik 2 pochodzi od degeneracji spinowej). Jeżeli  $n(E_F) > 0$ , to mamy do czynienia z metalem, a jeżeli  $n(E_F) = 0$ , to układ w stanie podstawowym jest półprzewodnikiem (lub izolatorem).

W następnym paragrafie zobaczymy, jak formalizm ten zastosowany do najprostszego przypadku – cząstki swobodnej – prowadzi do dobrze znanej pierwiastkowej zależności gęstości stanów od energii, tj.  $n(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ .

## Funkcja Greena dla cząstki swobodnej

Jednym z elementarnych problemów mechaniki kwantowej jest zagadnienie ruchu cząstki swobodnej opisywane równaniem Schrödingera. Hamiltonian w reprezentacji pędowej ma tutaj postać:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \mathbf{k}^2 \quad (1.20)$$

natomiast funkcjami własnymi są fale płaskie:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (1.21)$$

Operator Greena  $\mathcal{G}_0(z)$  zgodnie z definicją 1.2 to:

$$\mathcal{G}_0(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} = \frac{1}{z - \mathbf{k}^2}. \quad (1.22)$$

Widzimy zatem, że nie jest on określony w punktach  $z = \mathbf{k}^2$ , które odpowiadają wartościom własnym energii  $\epsilon_k = \mathbf{k}^2$ . Funkcje Greena wyliczymy zgodnie z 1.4:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_0^+(\epsilon) | \mathbf{r}' \rangle &= \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathcal{G}_0^+(\epsilon) | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{k} d\mathbf{k}' = \\ &= \int \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \frac{\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle}{\epsilon - \mathbf{k}^2 + i\eta} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle d\mathbf{k} d\mathbf{k}' = (2\pi)^{-3} \int \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{k}}{\epsilon - \mathbf{k}^2 + i\eta} \end{aligned} \quad (1.23)$$

<sup>3</sup>wzbogacając formalizm o zmienną spinową

gdzie skorzystano z zupełności  $\int |\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = \mathbf{1}$  i ortogonalności  $\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  bazy stanów  $|\mathbf{k}\rangle$ . Musimy teraz obliczyć powyższą całkę. Przechodząc do współrzędnych sferycznych i całkując po kątach otrzymamy:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = \frac{1}{4i\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k \exp[ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|]}{\epsilon - k^2 + i\eta} dk \quad (1.24)$$

Pozostała do obliczenia niewłaściwa całka jednowymiarowa, którą znajdujemy korzystając z twierdzenia o residuach (całkując po konturze w górnej półpłaszczyźnie zespolonej). Na mocy lematu Jordana, wkład do całki po półokręgu znika, a funkcja podcałkowa ma wewnątrz konturu jeden biegun z residuum równym: <sup>4</sup>

$$\text{res}\{k = (\epsilon + i\eta)^{1/2}\} = -\frac{1}{2}e^{i(\epsilon+i\eta)^{1/2}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (1.25)$$

Mnożąc teraz residuum przez  $2\pi i$ , podstawiając wynik w miejsce całki w 1.24 i biorąc granicę  $\eta \rightarrow 0^+$  otrzymamy funkcję Greena dla cząstki swobodnej:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon) = -\frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.26)$$

gdzie  $\kappa = \sqrt{\epsilon}$ ,  $\epsilon > 0$ . Mając wyznaczoną GF bez trudu obliczymy gęstość stanów 1.18:

$$n(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \int d\mathbf{r} \lim_{r \rightarrow r'} \text{Im} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{4\pi^2} \int d\mathbf{r} \lim_{r \rightarrow r'} \kappa \frac{\sin(\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.27)$$

Wiedząc teraz, że  $\lim_{x \rightarrow 0} \sin(x)/x = 1$ , otrzymamy ostatecznie:

$$n(\epsilon) = \frac{\sqrt{\epsilon}}{4\pi^2} \quad (1.28)$$

czyli dobrze znany wzór na gęstość stanów (znormalizowaną do jednostki objętości) w podstawowym modelu fizyki ciała stałego – modelu elektronów swobodnych.

W tym prostym przykładzie wykorzystaliśmy znajomość funkcji własnych dla rozważanego problemu. Nie jest to jednak konieczne. Moglibyśmy wystartować z definicji 1.3, używając Hamiltonianu w reprezentacji położeniowej (wówczas  $\mathbf{1} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ). Następnie, używając transformaty Fouriera, zamienilibyśmy równanie różniczkowe na algebraiczne. Po wyliczeniu funkcji Greena, wrócilibyśmy do reprezentacji położeniowej przez transformatę odwrotną. Technika taka jest często używana do rozwiązywania prostszych problemów (patrz np. [9]).

<sup>4</sup>Pierwiastek zespolony jest funkcją wieloznaczną. Skrótno zapisana tutaj wartość  $\xi = (\epsilon + i\eta)^{1/2}$  oznacza  $(\epsilon^2 + \eta^2)^{1/4}e^{i\theta/2}$ , czyli liczbę leżącą w I ćw. Drugi biegun  $-\xi$  jest przesunięty o  $\pi$  i leży w III ćw.